

УДК 621.315.592

ТЕРМОЭДС И УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ОКСИДОВ

 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

С. А. Казьмин, В. И. Кайданов, Г. Лейсинг

Полученные экспериментально температурные зависимости удельного сопротивления ρ и коэффициента термоэдс α ($T=350 \div 20$ К) в керамических образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ анализируются на основе модели зонного спектра, предполагающей, что ширина разрешенной зоны меньше или сравнима с k_0T .

В этой модели удается объяснить общие закономерности для α и ρ исследованных образцов в нормальной фазе: линейность $\rho(T)$, слабую (или вообще ее отсутствие) зависимость $\alpha(T)$ ($T > 150$ К) и даже скачок в $\alpha(T)$, часто наблюдаемый на пороге перехода в сверхпроводящее состояние (при $T=100 \div 120$ К), который многие исследователи гипотетически связывали с увлечением электронов фононами.

Сопоставление экспериментальных данных с расчетами позволяет оценить ширину разрешенной зоны ($\Delta\varepsilon \approx 0.07 \div 0.08$ эВ) и степень ее заполнения, которая ненамного превышает 0.5. В этой же модели кратко рассмотрен коэффициент Холла.

Согласно зонным расчетам, уровень Ферми в La—Ba—Cu—O и Y—Ba—Cu—O находится вблизи сравнительно узкого пика плотности состояний, образованных перекрытием p - и d -зон [1].

В работе [2] в рамках такой зонной схемы дается качественная интерпретация температурных зависимостей термоэдс α , удельного сопротивления ρ и магнитной восприимчивости керамик La—Ba—Cu—O , La—Sr—Cu—O и Y—Ba—Cu—O . При вариациях ширины пика и его расположения относительно уровня Ферми авторам удается качественно объяснить разнообразный характер этих зависимостей и некоторые особенности, наблюдавшиеся в эксперименте на очень немногочисленных и, возможно, неоднородных образцах.

В настоящей работе приведены результаты измерений α , ρ , а также коэффициента Холла в однофазных керамиках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, обнаруживающих сверхпроводящий переход (СП) при $T_c = 91 \div 97$ К. Образцы были приготовлены по общепринятой металлокерамической технологии [3].

Все характерные особенности в температурных зависимостях кинетических коэффициентов удается объяснить в предположении, что определяющий вклад в транспортные явления дает узкая разрешенная зона или пик плотности состояний. Количественные расчеты кинетических коэффициентов в упрощенной модели в сопоставлении с экспериментом позволили сделать оценку ширины этой зоны ($\Delta\varepsilon \approx 0.1$ эВ).

Э к с п е р и м е н т

Все образцы (№ 1—6) изготовлены по одинаковой технологии. Образцы № 2, 3, 4 затем обогащены кислородом путем длительного отжига в атмосфере O_2 соответственно при $T=850, 900, 925$ °С. Образец № 5 отжигался в вакууме (дефицит кислорода), в образце № 6 около 10 ат. % кислорода замещено серой.

Коэффициенты α и ρ измерены при 18—350 К. Абсолютный коэффициент Зеебека в образцах определялся с учетом термоэдс медных электродов (считалось, что $\alpha_{\text{Cu}} = 0.015 T$ [мкВ/К]). Зависимость $\alpha(T)$ в образцах

№ 1—5 (рис. 1, а) индуцирует сверхпроводящий переход при 91—97 К. В этой области температур величина ρ падает до уровня $< 10^{-9}$ Ом·см. В образце № 6, легированном серой, СП отсутствует до 18 К.

Общими особенностями всех образцов в нормальной фазе является очень слабая зависимость α (T) или даже ее отсутствие в довольно широком интервале температур. Величина ρ при $T=100$ К составляет $(0.1 \div 0.8) \times 10^{-3}$ Ом·см и растет с повышением температуры, причем для некоторых образцов зависимость приближается к виду $\rho(T) \sim T$ (рис. 1, а). На двух

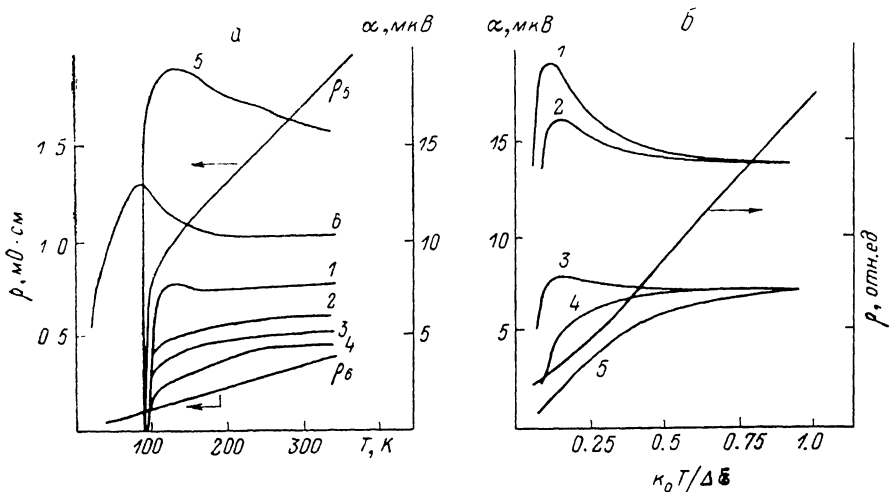


Рис. 1.

а — экспериментальные температурные зависимости коэффициента термоэпс (цифры на кривых соответствуют номерам образцов) и удельного сопротивления (для образцов № 5, 6 обозначены ρ_s и ρ_n соответственно). F : 1 — 0.523, 2 — 0.517, 3 — 0.515, 4 — 0.513, 5 — 0.546, 6 — 0.53; б — результаты расчета по формулам (5) и (6) при $c=0.4$ (1), 0.5 (2, 3), 0.8 (4), 1.2 (5) и $F=0.54$ (1, 2), 0.52 (3—5). Для ρ расчет при $F=0.54$, $c=0.5$.

образцах из той же серии, что и образцы № 1—5, был измерен коэффициент Холла. Знак его положителен. При этом выполнялось соотношение $R_X''/R_X' = \alpha'/\alpha''$ ($R_X' = 0.6 \cdot 10^{-3}$ см³/Кл, $\alpha' = 5.8$ мкВ/К; $R_X'' = 1.2 \cdot 10^{-3}$ см³/Кл, $\alpha'' = 11.3$ мкВ/К).

Обсуждение

Запишем выражения для $\sigma = 1/\rho$ и α в виде

$$\sigma = e^2 \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \right) \chi(\mathcal{E}) d\mathcal{E}, \quad \alpha = -\frac{1}{eT} \frac{\int (\mathcal{E} - \mu) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \right) \chi(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{\int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \right) \chi(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}. \quad (1)$$

Здесь $\chi(\mathcal{E})$ — «дифференциальная проводимость»; f_0 — функция распределения; μ — химпотенциал, который определяется из степени заполнения зоны электронами F

$$F = \int f_0(\mathcal{E}) g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} / \int g(\mathcal{E}) d\mathcal{E},$$

где $g(\mathcal{E})$ — функция плотности состояний. Интегрирование по всем энергиям разрешенной зоны $\Delta \mathcal{E}$. При очень малой ее ширине ($\Delta \mathcal{E} \ll k_0 T$) можно в первом приближении считать, что f_0 и $\partial f_0 / \partial \mathcal{E}$ мало изменяются в пределах зоны. При этом

$$\frac{\mu - \mathcal{E}_0}{k_0 T} \simeq \ln \frac{F}{1-F} = \text{const}(T), \quad -\frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \simeq F(1-F) \frac{1}{k_0 T}, \quad (2)$$

\mathcal{E}_0 — середина разрешенной зоны. Из (1), (2) следует

$$\alpha \simeq -\frac{k_0}{e} \ln \frac{1-F}{F} = \text{const}(T), \quad (3)$$

$$\rho = 1/\sigma \sim k_0 T / F(1-F) \quad (\text{при } \chi(\mathcal{E}) = \text{const}(T)). \quad (4)$$

Зависимости типа (3) и (4) в конкретной модели зонного спектра получены, например, в [4]. Таким образом, предположение о малой ширине зоны позволяет объяснить отмеченные выше особенности $\alpha(T)$ и $\rho(T)$ керамик в нормальной фазе. Для оценки ширины зоны из экспериментальных данных необходимо сопоставить их с теорией в области $k_0T \sim \Delta\mathcal{E}$. Задаваясь простейшим видом зависимостей $g(\mathcal{E})$ и $\chi(\mathcal{E})$, аппроксимируя их прямоугольниками (в общем случае разной ширины; рис. 2), удалось получить выражения для $\alpha(T)$ и $\rho(T)$ в аналитическом виде при любых значениях $\Delta\mathcal{E}/k_0T$

$$\alpha = -\frac{k_0}{e} \left\{ \frac{x}{\text{sh } x} \left[a + \text{ch } x - \frac{1}{x} \left(\frac{1}{2} \left(a + \frac{1}{a} \right) + \text{ch } x \right) \ln \frac{1 + a \exp(x)}{1 + a \exp(-x)} \right] + \ln a \right\}, \quad (5)$$

$$\rho = \frac{1 + a^2 + 2a \text{ch } x}{2\chi_0 a \text{sh } x}, \quad (6)$$

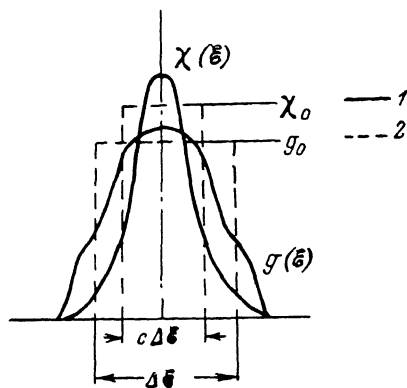
где

$$x \equiv c \frac{\Delta\mathcal{E}}{2k_0T}, \quad a \equiv \frac{\text{sh}((1-F) \cdot \Delta\mathcal{E}/2k_0T)}{\text{sh}(F\Delta\mathcal{E}/2k_0T)}.$$

Расчеты по формулам (5) и (6) представлены на рис. 1, б. Видно, что заметные отступления от зависимостей (3) и (4) имеют место только в области $k_0T/\Delta\mathcal{E} < 1$. При $c < 1$ (прямоугольник χ уже прямоугольника g) на кривой $\alpha(T)$ появляется характерный всплеск с максимумом вблизи $(k_0T/\Delta\mathcal{E}) \simeq 0.15$. Подобный всплеск наблюдается и на большинстве экспериментальных кривых.¹ По положению максимума $T_m = 120 \div 130$ К можно

Рис. 2. Энергетическая зависимость подынтегральных функций (формула (1)) (1) и принятое в расчетах приближение (2).

$\Delta\mathcal{E}$ — ширина разрешенной зоны, \mathcal{E}_0 — ее середина.



оценить ширину зоны $\Delta\mathcal{E} = 0.07 \div 0.08$ эВ. Хотя учет особенностей электронного спектра (вида $\chi(\mathcal{E})$ и $g(\mathcal{E})$) должен привести к корректировке этой оценки, есть основания считать, что порядок величины $\Delta\mathcal{E} \simeq 10^{-1}$ эВ сохранится. При высоких температурах, там, где $\alpha(T) = \text{const}$, конкретный вид спектра несуществен. Здесь знак и величина a позволяют оценить степень заполнения зоны электронами, причем, по-видимому, более надежно, чем другие кинетические коэффициенты. Для всех исследованных образцов $\alpha > 0$, откуда следует, что $F > 1/2$. Рассчитанные по (3) значения указаны на рис. 1, a вблизи соответствующих кривых. Видно, что обогащение кислородом (образцы № 2—4) приводит к уменьшению F , т. е. увеличению концентрации дырок, а отгонка кислорода в вакууме (образец № 5) — к противоположному эффекту. Существенно, что, несмотря на большие относительные изменения α от образца к образцу, степень заполнения меняется незначительно. При этом уровень Ферми при низких температурах близок к середине зоны (максимуму плотности состояний), а значение T_c практически неизменно. Сильная отгонка кислорода позволила получить образец с $\alpha(300 \text{ K}) \simeq 100$ мкВ/К, $F = 0.8$ (на рис. 1, a не приведен). Здесь низкотемпературный уровень Ферми попадает в область относительно малой плотности состояний. СП в этом образце не наблюдался. Отметим, что в $\text{RbTe}\langle\text{Ti}\rangle$, где сверхпроводимость обусловлена наличием резонансного уровня с высокой плотностью состояний, имеет место подобная зависимость T_c от степени заполнения уровня [6].

¹ Эту особенность $\alpha(T)$ в керамиках в некоторых работах [5] гипотетически связывают с эффектом увлечения электронов фононами. Здесь мы не видим необходимости в привлечении таких представлений для объяснения немонотонности в $\alpha(T)$.

Частичная замена ксилорода серой (образец № 6), как следует из вида $\alpha(T)$ и $\rho(T)$, не привела к заметному изменению ширины зоны и степени ее заполнения (валентности S и O одинаковы). Тем интереснее, что такая замена привела к исчезновению СП.

Из результатов рассмотрения коэффициента Холла в той же модели приведем наиболее существенные.

1) Зависимость $R(T)$ должна насыщаться при высоких температурах. При понижении T заметные отклонения от $R(T) = \text{const}$ имеют место при $k_0 T \leq \Delta \xi$.

$$2) \quad \lim_{T \rightarrow \infty} R \equiv R_0 = \frac{A_R}{en} \frac{\varphi}{0.5 + |\varphi|}, \quad (7)$$

где $\varphi = F - 1/2$; n — концентрация электронов ($\varphi < 0$) или дырок ($\varphi > 0$); A_R — коэффициент, не зависящий от F и в общем случае определяемый энергетической зависимостью плотности состояний, скорости и времени релаксации носителей заряда.

3) Из сопоставления (3) и (7) видно, что при малых отклонениях от половинного заполнения ($|\varphi| \ll 1$) $R \sim \alpha$ в полном согласии с экспериментом.

4) Оценки концентрации носителей в зоне по формуле $n, p = 1/e |R|$ имеют мало общего с истинными значениями; в частности, при $|\varphi| \ll 1$ (малые $|\alpha|$) эти оценки могут быть сильно завышенными. Это, с одной стороны, затрудняет определение плотности состояний в узкой зоне (или в пике на фоне широкой зоны), ответственных за явления переноса в нормальной фазе. С другой стороны, сомнительными оказываются оценки подвижности носителей заряда из значений $|R|/\rho$ и их эффективной массы из R и α .

Л и т е р а т у р а

- [1] Mattheiss L. F. Phys. Rev. B, 1987, vol. 58, N 10, p. 1028—1030.
- [2] Цидильковский В. И., Цидильковский И. М. ФММ, 1988, т. 6561, № 1, с. 83—91.
- [3] Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 16, p. 908—912.
- [4] Самойлович А. Г., Клинггер М. И. ЖТФ, 1955, т. 25, № 12, с. 2050—2060.
- [5] Howson M. A., Wang J., Jassin S. et al. In: Proc. of European Workshop on: High- T_c Superconductors and Potential Application, 1—3 July, 1987. Genova, Italy.
- [6] Кайданов В. И., Равич Ю. И. УФН, 1985, т. 45, № 1, с. 51—86.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина
Ленинград

Поступило в Редакцию
19 апреля 1988 г.